

CONTRIBUTION

à l'étude analytique et toxicologique du Tellure

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté Mixte de Médecine Générale
et Coloniale et de Pharmacie de Marseille

le 4 juin 1947

PAR

M. ABDESSELEM BEN KHALED

Décembre 1911 - Medjez-el-Bab (Tunisie)

DOCTEUR EN PHARMACIE

DIPLOMÉ DE L'INSTITUT COLONIAL DE MARSEILLE

MM. les Professeurs

Examineurs de la Thèse	{	VIGNOLI	Président
		MERCIER	Assesseurs
		ARNOUX	
		DELPHAUT	

Travail du Laboratoire de Pharmacie et de Toxicologie de Marseille



TUNIS
IMPRIMERIE J. ALOCCIO, 6, RUE CHARLES-DE-GAULLE

1947

FACULTÉ MIXTE
DE
MÉDECINE GÉNÉRALE ET COLONIALE ET DE PHARMACIE
DE MARSEILLE

CONTRIBUTION
à l'étude analytique et toxicologique
du **Tellure**

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté Mixte de Médecine Générale
et Coloniale et de Pharmacie de Marseille

1^{er}

1947

PAR

M. ABDESSELEM BEN KHALED

Décembre 1911 - Medjez-el-Bab (Tunisie)

DOCTEUR EN PHARMACIE

DIPLOMÉ DE L'INSTITUT COLONIAL DE MARSEILLE

MM. les Professeurs

Examineurs de la Thèse	{	VIGNOLI	} Président	
		MERCIER		
		ARNOUX		} Assesseurs
		DELPHAUT		

Travail du Laboratoire de Pharmacie et de Toxicologie de Marseille



TUNIS
IMPRIMERIE J. ALOCCIO, 6, RUE CHARLES-DE-GAULLE

1947

PERSONNEL ENSEIGNANT

DE LA FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE GÉNÉRALE ET COLONIALE

ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE

Doyen : L. CORNIL

Assesseur : J. ROCHE

Doyen honoraire : L. IMBERT

Professeurs honoraires : MM. MOITESSIER, GAUJOUX,
COTTE, AUBARET, AUDIBERT, JOYEUX

Chargé de Cours honoraire : M. TIAN

Secrétaire : J. COMTE

Bibliothécaire : M^{me} PEROL

Professeurs

Anatomie.....	SALMON
Anatomie Pathologique et Médecine Expérimentale.....	CORNIL
Bactériologie.....	POURSINES
Chimie Analytique et Hydrologie.....	RIMATTEI
Chimie Médicale.....	ROCHE
Clinique Chirurgicale.....	FIOLLE
Clinique Chirurgicale.....	MOIROUD
Clinique Exotique.....	HECKENROTH
Clinique des Maladies Nerveuses.....	ROGER
Clinique Médicale.....	OLMER
Clinique Médicale.....	MATTEI
Clinique des Maladies des Voies digestives et de la Nutrition.....	MONGES
Clinique Médicale Infantile.....	GIRAUD
Clinique Médicale Thérapeutique.....	POINSO
Clinique Obstétricale et Gynécologique.....	VAYSSIÈRE
Clinique Ophtalmologique.....	JAYLE
Clinique Oto-Rhino-Laryngologique.....	BREMOND
Clinique Urologique.....	CHAUVIN
Histoire Naturelle.....	GABRIEL
Histologie.....	ROMIEU
Hygiène Générale et Coloniale.....	VIOLLE
Médecine Légale.....	MOSINGER
Parasitologie.....	SAUTET
Pathologie Chirurgicale.....	CARCASSONNE
Pharmacodynamie et Matière Médicale.....	MERCIER
Pharmacie.....	VIGNOLI
Physiologie.....	MORIN
Physique.....	N...
Professeur sans chaire.....	BELTRAMI
Professeur sans chaire.....	BUBOULOZ
Professeur sans chaire.....	BALANSARD
Professeur sans chaire.....	PIERI
Professeur sans chaire.....	ARNOUX

Chargés de Cours

Clinique Dermatologique.....	VIGNE
Clinique de la Tuberculose.....	BERTHIER

Agrégés en exercice

MM. BRAHIC	MM GRISOLI
FIGARELLA	HENRY
AUDIER	JOUBE
CHOSON	LAMY
DELPHAUT	LENA
DOR	J. OLMER
IMBERT	PICARD
PAILLAS	RANQUE
RECORDIER	VAGUE
DERRIEN	

Chargés des fonctions d'Agrégés

Physiologie.....	DONNET
------------------	--------

Enseignements complémentaires

Anatomie Descriptive et Topographie.....	GRISOLI
Anatomie Générale.....	JULLIEN
Chimie Générale.....	ARNOUX
Chimie Organique.....	DUMAZERT
Clinique Chirurgicale Infantile.....	IMBERT
Cryptogamie.....	PELLISSIER
Embryologie.....	ROMIEU
Gynécologie.....	FIGARELLA
Hygiène et Clinique de la première enfance.....	BERNARD
Médecine Opératoire.....	LENA
Neuro-Chirurgie.....	PAILLAS
Neuro-Psychiatrie Infantile.....	CREMIEUX
Obstétrique.....	CHOSON
Pathologie Chirurgicale.....	LAMY
Pathologie des Vieillards.....	RAYBAUD
Pharmacodynamie (Pharmacie).....	DELPHAUT
Propédeutique Chirurgicale.....	LUCCIONI
Psychiatrie.....	ALLIEZ
Radiologie Clinique.....	MATTEI
Toxicologie.....	GUILLOT

CONTRIBUTION
à l'étude analytique et toxicologique
du TELLURE



CONTRIBUTION
à l'étude analytique et toxicologique
du Tellure

Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MON MAÎTRE

ET PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR LOUIS VIGNOLI

Il m'a agréé dans ses laboratoires depuis le début de mes études et m'a honoré de sa bienveillante affection;

Il m'a confié ce travail que j'ai élaboré sous sa direction et avec l'appui de ses conseils éclairés.

Pour le précieux enseignement reçu auprès de lui, qu'il veuille trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et de mon respectueux attachement.

A MES MAÎTRES DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE

En témoignage de ma reconnaissance.

A MON JURY DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR MERCIER
PROFESSEUR DE PHARMACODYNAMIE ET DE MATIÈRE MÉDICALE

MONSIEUR LE DOCTEUR ARNOUX
PROFESSEUR

MONSIEUR LE DOCTEUR DELPHAUT
AGRÉGÉ

*Hommage respectueux et témoignage de
vive reconnaissance.*

A MES CAMARADES
DU LABORATOIRE DE PHARMACIE ET DE TOXICOLOGIE

Introduction

Le Tellure et ses dérivés occupent une place restreinte dans les ouvrages classiques de toxicologie, à tel point que l'on est tenté de considérer cet élément comme rare et d'intérêt plutôt théorique.

Cependant, dans divers mémoires originaux, les auteurs signalent, en raison de la toxicité de ses dérivés, l'importance que confèrent à cet élément les applications industrielles et thérapeutiques dont il a fait l'objet.

Au point de vue analytique, les documents dont on dispose manquent de précisions au sujet des réactions susceptibles d'être appliquées à la toxicologie. Aussi avons-nous envisagé la mise au point des méthodes de caractérisation et de dosage de faibles quantités de tellure en vue de les appliquer aux recherches toxicologiques.

Ces méthodes s'efforceront d'être sensibles et précises et de permettre de ne pas douter de l'identité de l'élément à déterminer.

Dans ce travail nous exposerons d'abord quelques notions sur l'état naturel du tellure, ses applications et ses caractères analytiques; puis à la suite d'une revue des travaux de divers auteurs nous décrirons un procédé iodométrique et un procédé diaphanométrique que nous appliquerons dans un dernier et très bref chapitre à l'étude de la localisation et de l'élimination expérimentale du tellure.

Etat naturel - Usages

Dans la nature, on peut rencontrer du tellure soit à l'état natif, soit surtout sous forme de combinaisons métalliques dans divers minerais.

JENNINGS (1) l'a trouvé à l'état natif dans un minerai provenant du Colorado et qui en contenait 96,07 % ; l'impureté était constituée par 4,52 % de sylvanite (la sylvanite est un tellurure d'or).

SÉSARO (2) a décrit également un gisement de tellure natif contenant des traces d'or de Balia en Asie-Mineure.

Dans les minerais on le trouve principalement sous forme de tellurure ou de thiotellurure de métaux lourds ou précieux dont nous citerons, parmi les plus importants :

La *Sylvanite*, et la *Magyagyte* qui est un tellurure d'argent impur car ce minerai contient en outre du plomb, du cuivre et de l'antimoine.

L'Empressite, qui doit son nom à l'Empress Joséphine Mine (Colorado), est un tellurure d'argent décrit par BRADLEY (3) comme relativement pur.

ROUX (4) a mis en évidence du tellure dans les minerais d'or de la Côte d'Ivoire où ce métalloïde se trouvait en telle quantité que de sérieux ennuis se sont produits lors de l'extraction du métal précieux.

Avec les métaux lourds, le tellure donne des combinaisons comme la Coloradoïte qui est un tellure de mercure, l'Altaïte qui est un

tellurure de plomb; la Tétradynite est un thiotellurure de Bismuth et la Ricardite un tellurure de cuivre.

En outre, le tellure est un satellite du Sélénium et même du soufre et à ce titre il peut exister à l'état d'impureté dans des produits divers, notamment ceux provenant du traitement des pyrites tellurifères.

C'est ainsi qu'en 1881, DIVERS (5) l'a signalé dans de l'acide sulfurique fabriqué dans des chambres de plomb; BONZ et SOHN (6) en 1905 et récemment le Pharmacien-Major ISNARD (7) en 1922 l'ont décelé dans un sous-nitrate de Bismuth.

A ce sujet notons que depuis, le codex mentionne que le carbonate, le sous-nitrate et le salicylate de Bismuth doivent en être exempts.

L'on voit ainsi qu'en dehors de ses minéraux, le tellure est surtout un sous-produit de certaines opérations industrielles; on l'extrait d'ailleurs fréquemment des boues de chambres de plomb et des résidus de la métallurgie de quelques métaux comme le Bismuth, le cuivre et l'or.

Quelle que soit la combinaison dans laquelle se trouve le tellure, le principe de son isolement consiste en premier lieu à le solubiliser à l'état de tellurite ou de tellurate alcalin, puis à le précipiter de ses solutions au moyen d'agents réducteurs.

Les tellurures alcalins, solubles eux aussi, subissent facilement l'action de l'oxygène de l'air et libèrent du métalloïde.

Le tellure et ses dérivés ont fait l'objet de diverses applications qui ne paraissent cependant pas avoir pris quelque envergure.

Dans certains cas on l'utiliserait avantageusement comme succédané du soufre dans l'industrie du fer, des aciers ou du caoutchouc; il permettrait de modifier les qualités de l'aluminium. (POCOOK, CALVER et WATKINS) (8).

A l'état colloïdal, il communique aux verres communs des colorations bleues ou brunes. On a envisagé son emploi en photographie, dans la composition des bains de virage.

Le tellurite de Baryum serait utilisable comme peinture blanche; quelques sels doubles de tellure et de sodium, de calcium ou d'ammonium mélangés à des dérivés du triphénylméthane ont été proposés dans l'industrie des colorants.

Mais depuis quelques dizaines d'années, des applications plus intéressantes ont été envisagées, en thérapeutique.

Il est vrai qu'aux environs de 1900 déjà on signalait les succès obtenus par le tellurite de soude pour combattre les sueurs profuses des tuberculeux; on employait ce sel à la dose de cinq à six grammes, le considérant comme agent bactéricide puissant capable même de modifier l'effet des toxines secrétées par l'agent infectieux; à des doses supérieures on observait des symptômes d'intoxication dominés par des phénomènes paralytiques et caractérisés par des coliques, diarrhées et une odeur alliée persistante (LEWIN) (9).

En 1913 FAZIANI (10) remarquait que les tellurites ou les tellurates, augmentent légèrement l'autolyse dans le cas des tissus cancéreux et la diminuent dans celui des tissus normaux.

Plus tard, en raison de l'activité remarquable que présentent les dérivés du tellure vis-à-vis de certains micro-organismes, on étudia de plus près cette action et d'abord in vitro.

C'est ainsi que G. JOACHIMOGLU (11), en 1920, s'intéressant à la pharmacologie du tellure et du sélénium notait la grande sensibilité du groupe typhus coli à l'action de leurs sels oxygénés. La croissance de ce bactérie est entravée par les solutions de tellurites ou de tellurate à 1/800.000°.

L'auteur proposait le traitement des infections typhiques par le tellurite ou le tellurate de soude à la dose de 0,02 à 0,06.

D'après G. JOACHIMOGLU et W. HIROSE (12), les bacilles diphtériques paraissent plus résistants vraisemblablement parce qu'ils réduisent les composés oxygénés du tellure au stade de tellure; le tellure élément n'est en effet pas bactéricide.

Ce pouvoir réducteur a permis d'ailleurs à WAGNER (13) d'établir le diagnostic de la diphtérie par addition de tellurite au milieu de Loeffler, et coloration du milieu par le tellure libéré.

F. LEHMAN (14) montrait ensuite que le tellure agit également sur les trypanosomes mais seulement à des concentrations élevées.

Les dérivés organiques du tellure et notamment les dérivés B-dicé-tone-aliphatiques présentent, d'après MORGAN, COOPER et BURTT (15), ont une action intense sur des variétés de bactéries se rapprochant du coli-bacille, et sont même toxiques pour les mammifères, le signe cardinal de l'intoxication étant l'hématurie.

L. FOURNIER et C. LEVADITI (16) ont, les premiers, essayé la tellurothérapie dans la syphilis humaine et leurs premières expérimentations leur ont permis de tirer des conclusions assez intéressantes. Ils notaient que le tellure, administré sous forme d'élément (suspension glucosée à 20 %), de bi-iodure (10 %), ou de dérivé iodo quinine (5 %), détermine la disparition assez rapide des accidents primaires et secondaires ainsi que la cicatrisation des lésions; d'autre part il exerce une action favorable sur les réactions de l'organisme; mais il présente des inconvénients du moins à certaines doses et pour certains malades, inconvénients consistant en une odeur aliacée de l'haleine et une coloration bleuâtre des téguments.

Enfin dans le traitement de la lèpre, STANZIALE (17) obtenait avec le tellure, une lyse de bacilles, une régression des tubercules et diminution du poids du sujet avec tendance à la dépigmentation de la peau.

Il ressort de ce bref exposé que l'on est de plus en plus amené à envisager les possibilités pratiques d'intoxications par le tellure et ses dérivés. Ces intoxications peuvent être de deux ordres, thérapeutiques et professionnelles.

L'absorption de médicaments à base de tellure (tellurothérapie) ou adulterés par ce métalloïde comme le sous-nitrate de Bismuth, provoque des phénomènes d'intoxication: l'odeur aliacée de l'haleine notamment se manifeste déjà après l'ingestion de 0,0005 mgr. de tellure à tel point quelle peut être considérée comme réactif physiologique (LEWIN).

D'autre part, dans l'industrie métallurgique, le tellure présent dans les métaux, peut être la cause d'intoxication; témoin ce cas singulier d'empoisonnement signalé par ADOLPHI: un chimiste et deux ouvriers présentèrent des symptômes d'intoxication à la suite d'une opération de fusion de platine provenant des minerais d'or et de platine de Sibérie et contenant du tellure d'or. Le tellure avait suivi le platine dans son traitement et se trouvait mélangé à la mousse; pendant la phase oxydante de la fusion, il s'était volatilisé à l'état de TeO . L'haleine des malades répandait une forte odeur d'ail et cette odeur persista plus de huit semaines.

Caractères analytiques

Nous ne rappellerons ici que les caractères essentielles sur lesquels seront basées les méthodes de recherche et de dosage du tellure.

Certaines de ses propriétés rapprochent cet élément des métaux. Mais ses analogies avec le soufre et le sélénium le classent dans la deuxième famille des métalloïdes. Sa valence positive maxima est 6 et sa valence négative est 2. Il se combine à l'hydrogène en donnant l'acide tellurhydrique, corps gazeux rappelant l'acide sulfhydrique et dont l'hydrogène est remplaçable par un métal pour donner des tellurures analogues aux sulfures.

Il fonctionne plus aisément comme corps électropositif. Les métalloïdes de la première famille l'attaquent vivement avec formation de dérivés définis et stables. C'est ainsi que la stabilité des dérivés halogénés du tellure a été utilisée pour séparer ce métalloïde du sélénium dont les mêmes dérivés distillent à haute température. Comme le soufre, il se combine à l'oxygène en donnant des oxydes TeO_2 et TeO_3 .

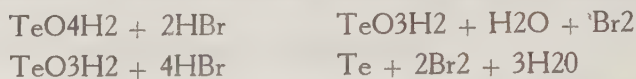
L'anhydride tellureux est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis avec formation de tellurites, analogues aux sulfites et correspondant à l'acide tellureux de formule TeO_3H_2 .

L'anhydride tellureux et les tellurites sont réductibles avec précipitation de tellure métalloïdique noir; les agents oxydants le transforment en acide tellurique et tellurates. L'acide tellurique TeO_4H_2 est un acide bibasique soluble dans l'eau; dans les liqueurs alcalines il se dissout en donnant des sels acides ou neutres bien définis. Plusieurs

variétés allotropiques de cet acide existent d'après certains auteurs et ont reçu les noms d'acides orthotellurique, allotellurique, métatellurique. M. PARTY (19), étudiant ces composés, propose de réduire ces variétés à une seule : l'acide polymétatellurique.

La solution de cet acide, évaporée, donne des cristaux d'un hydrate à deux molécules d'eau.

L'acide tellurique attaque les acides chlorhydrique et bromhydrique avec libération de l'halogène correspondant; tandis qu'avec l'acide tellureux, la réduction est poussée jusqu'à l'élément :



C'est sur l'ensemble de ces propriétés que sont basées les méthodes générales de caractérisation et de dosage du tellure.

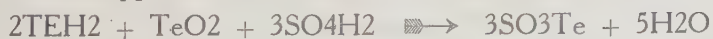
Caractérisation du Tellure

Nous passerons sous silence les méthodes pyrognostiques indiquées par BRALY (20) pour caractériser le tellure dans les minerais. Rappelons simplement que cet auteur, étudiant des minerais riches en tellure, très tendres et très fusibles, notait la coloration de la flamme en vert pâle et la teinte pourpre des liqueurs obtenues par chauffage du minerai avec de la soude et du charbon.

En dehors de ce mode de recherche industrielle, la littérature nous fournit quelques réactions que nous allons rapidement parcourir.

Le tellure se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec coloration rouge attribuée à la formation du composé SO_3Te ; cette réaction est plus nette encore avec l'acide sulfurique fumant et peut s'obtenir avec l'acide chlorosulfonique (21).

En 1885, DIVERS et SCIMOZE (22) signalaient la présence de tellure à l'état de TeO_2 dans un acide sulfurique fabriqué dans des chambres de Plomb contenant des boues tellurifères; ils faisaient agir du zinc métal sur l'acide étudié; il se forme un dégagement d'hydrogène chargé d'acide tellurhydrique que l'on envoie dans une autre portion du même acide impur. La coloration rouge du sulfoxyde se développe comme le montre la réaction :



Le nitrate mercureux, DENIGES (23), donne un précipité jaune cristallin de tellurate de mercure monovalent, avec une solution d'une concentration au moins égale à 3,4 % en acide tellurique ou tellurate de soude.

Le chlorure de coesium précipite le Te de ses solutions chlorhydriques, sous forme de cristaux jaunes octaédriques de formule CL_6TeCS_2 ou chlorotellurite de coesium.

BROWNING et MINING (24) en préparant l'acide tellurique par action du chlore, en présence d'eau, sur le tellure pulvérisé, notent une réaction leur permettant de retrouver un milligramme de tellure en présence de 100 à 200 mgr. de TeO_4H_2 .

Si l'oxydation du tellure par le chlore est incomplète, la liqueur rendue alcaline se trouble par addition d'acide acétique.

BROWNING (25) précipite le tellure par formation d'un tellurite ammoniac-magnésien blanc, floconneux, très peu soluble dans un excès d'ammoniaque.

PIETRO FALCIOLA (26) note l'apparition d'un précipité jaune cristallin par action de la thiocarbamide; la réaction est très sensible et la solution tourne au jaune pour 1/500.000 de tellure. Le sélénium ne donne pas cette réaction.

Nous signalons une autre réaction dite de BROGINIE (27) permettant de caractériser certains alcaloïdes qui donnent des colorations caractéristiques en présence de tellurate d'ammoniaque en milieu fortement sulfurique.

SCHMID (28) caractérise le TeO_2 par la coloration rougeâtre ou bleue pâle qu'il donne avec la codéine.

En 1935, BRAUNER et KUZA (29) montrent qu'en chauffant une solution alcaline contenant un sel de cuivre et un tellurate alcalin, il se forme un composé brun de formule :



et WRITIS (29) trouve qu'un composé semblable contenant du CuIII dans l'anion peut-être formé avec IO_4H ; ce composé possède une coloration intense perceptible même en solution très diluée. Cette réaction permet ainsi de caractériser l'un des trois corps (Cu , TeO_4H_2 , IO_4H); l'auteur ajoute que de cette façon, il peut déceler 0,02 de cuivre, 0,2 de tellure et 2 de IO_4H .

Plus récemment encore, en 1937, DENIGES (30) dans un compte rendu à l'Académie des Sciences, exposait un procédé lui permet-

tant de déceler 0,05 mgr. de tellure. L'auteur fait agir du brome ou de l'iode en milieu chloroformique sur du tellure; il se forme un précipité de tétraiodure ou de tétabromure insolubles dans ces conditions; on examine au microscope sous un grossissement de 150 à 300 diamètres les cristaux caractéristiques.

D'autres auteurs ont enfin recherché des traces de tellures par des procédés électrolytiques ou spectroscopiques (TOPELMAN).

Toutes ces réactions d'identité sont employées surtout quand il s'agit de confirmer le résultat obtenu par un examen rapide de la solution étudiée.

D'une manière générale, pour rechercher le tellure dans une solution, on le précipite à l'état métalloïdique noir, au moyen de divers agents réducteurs. On emploie à cet effet plusieurs réactifs que nous allons simplement citer et sur lesquels nous reviendrons ailleurs dans notre bibliographie du dosage du tellure.

L'anhydride sulfureux est d'après LENHER (32) l'un des plus avantageux à utiliser, la solution devant contenir une quantité inférieure ou égale à 17 % en acide chlorhydrique.

Le précipité de tellure est noir et finement divisé.

L'hydrogène sulfuré précipite également le tellure. On obtient un précipité contenant du soufre et c'est ce que lui attribue une coloration rouge brun; ce composé TeS noircit d'ailleurs rapidement à la suite d'une dissociation en soufre et en tellure et se dissout dans les sulfures alcalins.

STOBLA (33) a précipité le tellure avec du sucre de raisin; les acides hydrosulfureux, hyposulfureux, hypophosphoreux réduisent les composés oxygénés du tellure avec formation de tellure noir.

Il en est de même de l'hydrazine, de l'hydroxylamine, de la phényl-hydrazine, du chlorure stanneux sous forme de réactif de BETENDORF.

HULOT (34) préconise la réduction par le zinc ou l'aluminium. Le chlorure de Titane, TOMICEK (35), n'agit pas sur les composés arséniés mais, par contre, réduit les dérivés du sélénium, du cuivre et de l'or; avec le tellure la réaction est positive à partir de 5 mgr. pour cent: un c.c. de solution contenant 0,05 mgr. de tellure, additionnée de 5 c.c. d'acide chlorhydrique concentré et 2 à 3 c.c. de réactif,

Le chlorure d'antimoine SbCl_3 précipite le tellure des tellurites et des tellurates.

Aussi bien pour le tellure que pour d'autres éléments, ces réactions ne sont spécifiques et leur usage peut induire en erreur si l'on néglige de contrôler sérieusement les résultats; c'est le cas signalé par le Pharmacien-Major ISNARD lors d'un essai Codex d'un sous-nitrate Bismuth pour y rechercher l'arsenic (7).

L'auteur, suivant le mode opératoire officiel, après avoir chassé l'acide azotique en chauffant son produit en présence d'acide sulfurique fit agir le réactif de BOUGAULT; il obtient un précipité noir qui devait lui permettre de conclure à la présence de arsenic. Or, parallèlement à cet essai, il effectua sur le même produit souillé, tour à tour les réactions de MARSH et de CRIBIER qui ont été négatives; devant ces résultats discordants, l'auteur chercha à déterminer cet élément autre que l'arsenic, précipitant en noir par le réactif de BOUGAULT; il trouva le tellure en effectuant la réduction au moyen d'acide sulfureux en milieu chlorhydrique.

Dosage du Tellure

Les procédés de dosage du tellure décrits par les auteurs sont nombreux et variés. Ils ont été exposés par A. DAMIENS (36) et ont fait l'objet d'une étude critique de V. LENHER (32).

Ces méthodes peuvent être gravimétriques, volumétriques, potentiométriques, ou électrolytiques; nous citerons enfin quelques autres procédés divers.

MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES

Elles consistent à réduire les dérivés du tellure en solution, au moyen de réactifs appropriés. L'élément est ensuite lavé, séché et pesé.

L'anhydride sulfureux est le plus vieil agent réducteur; il a été utilisé à l'origine par BERZELIUS, d'après LENHER. La réduction est effectuée en l'absence d'acide azotique qu'on élimine au besoin en chauffant la solution contenant un excès d'acide chlorhydrique. KELLER (37) propose une concentration voisine de 10 % en acide chlorhydrique libre de densité 1,175. Le gaz sulfureux employé est passé dans la liqueur et on porte à l'ébullition. Le tellure précipite en gros flocons qui s'agglomèrent et gagnent le fond du vase; on laisse refroidir en maintenant le courant gazeux et on abandonne au repos 24 heures environ.

Au bout de ce temps la précipitation est totale. Dans d'autres cas le réactif peut-être ajouté à la solution acide sous forme de sulfite ou de bisulfite alcalin.

L'acide hydrosulfureux a été également étudié comme agent réducteur par DONATH et MACLVOR (38) et enfin l'acide hyposulfureux. La précipitation au moyen de ces agents réducteurs soufrés, présente de sérieux inconvénients, comme l'a souligné LENHER : il y a toujours formation de soufre libre qui accompagne le métalloïde précipité; d'autre part la réduction n'est pas complète même au bout de vingt-quatre heures de repos; et le précipité tend à s'oxyder sous l'influence de l'oxygène de l'air, à moins de le laver rapidement à l'alcool et à l'éther, et le sécher à 105°, comme l'ont fait remarquer SCHWELLER (39), BRANER (40), NORRIS et FAY (41), CRANE (42), FERRICKO (43), LENHER et HOMBERGER (44).

METZNER (45), au lieu de peser le métalloïde précipité susceptible d'être oxydé, opère de la manière suivante :

Il lave le précipité avec de la solution sulfureuse dans le récipient ayant servi à la précipitation; après avoir décanté les eaux de lavage, il dissout le précipité dans une quantité suffisante d'acide azotique, ajoute un excès d'acide sulfurique et évapore à sec; il obtient ainsi un sulfate basique cristallisé $\text{SO}_3 \cdot 3\text{TeO}_2$ qu'il calcine à 250° et pèse.

L'action réductrice du sucre de raisin, a été indiquée par STOBLA pour la précipitation du tellure. Cette méthode, étudiée ensuite par DONATH, permet d'obtenir une précipitation complète, mais la ténuité du précipité rend le lavage difficile.

L'emploi de l'hydrazine et ses sels, dû à GUTBIER (46), permet également de précipiter le tellure de ses solutions; le réactif est utilisé à chaud en milieu chlorhydrique.

La précipitation est ici aussi incomplète et l'oxydation du métalloïde est toujours possible. L'auteur essaya alors la précipitation au moyen de l'hydrazine libre ou combinée à l'acide chlorhydrique, en milieu neutre; la réoxydation est ainsi évitée et les résultats sont exacts à 0,01 ou 0,02 %.

En 1911, ROSEINHEIM et WEINHEBERT (47), modifient ce procédé en effectuant la réduction au moyen d'une solution légèrement ammoniacale de sulfate d'hydrazine et en opérant sous pression, à l'autoclave à 130°.

MENKE (48) emploie également l'hydrazine en milieu acide et neutralise avant la filtration.

LENHER et HOMBERGER préconisent l'emploi combiné de l'anhydride sulfureux et de l'hydrazine sulfate, dans le dosage des tellurites et des tellurates; c'est la méthode la plus employée et la plus efficace, ajoutent ces auteurs, à condition d'observer certaines prescriptions :

La solution contenant le tellure doit avoir une acidité en acide chlorhydrique libre égale à 40 % et doit être aussi concentrée que possible pour obtenir un gros précipité facilement lavable; la réduction est effectuée à l'ébullition et ne doit pas durer plus de cinq minutes.

Elle a été appliquée par K. DREW et R. PORTER (49) à un microdosage du tellure dans les substances organiques. Dans un tube de CARNIS ou dans un Kjeldahl, on décompose 10 à 15 mgr. de la substance par de l'acide azotique fumant, on transvase dans une petite capsule avec de l'eau et on évapore à sec au bain-marie. Le résidu est dissout par 3 c.c. d'acide chlorhydrique à 10 % et on reporte sur le bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; la capsule étant recouverte d'un petit verre, on ajoute 3 c.c. d'acide chlorhydrique, puis 3 c.c. d'une solution aqueuse saturée de SO₂ fraîchement préparée et enfin 2 c.c. d'une solution de chlorhydrate d'hydrazine dans l'eau; on chauffe 10 minutes au bain-marie en ajoutant peu à peu SO₂; le tellure précipité est alors filtré, lavé à l'eau chaude et à l'alcool puis séché et pesé.

D'autres réducteurs tels que l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux (GUTBIER) (46), le chlorure de titane (TOMICKEK), l'hydroxylamine, le chlorhydrate de semi-carbazide en milieu acide ont été enfin utilisés pour la précipitation quantitative du tellure.

Signalons encore quelques méthodes gravimétriques basées sur la précipitation, non du tellure métalloïdique, mais de dérivés insolubles comme l'anhydride tellureux insoluble dans l'eau et le tétra-iodure insoluble en milieu sulfurique.

La première de ces méthodes est due à BROWNING et FLINT (50); la solution alcaline d'anhydride tellureux est acidulée faiblement et diluée; le TeO₂ précipite finement cristallisé; on achève la précipitation par addition d'un léger excès d'ammoniaque, puis on acidifie avec de l'acide acétique.

Le second procédé est basé sur l'insolubilité du tétra-iodure de tellure TeI₄; ce composé hydrolysable par l'eau en régénérant de

l'acide iodhydrique et du bioxyde de tellure selon la réaction d'équilibre :



est stable en milieu chloroformique, alcoolique, ou enfin sulfurique d'une concentration au moins égale à 25 % en volume.

GOOCH et MORGAN (51) ajoutent à une solution d'acide tellureux correspondant à 0,10 gr. de ce produit, de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour atteindre la concentration indiquée; ils obtiennent des résultats satisfaisants si la quantité de tellure à doser ne dépasse pas dix centigrammes.

PERKINS (52) procède gravimétriquement par iodométrie: il part de l'anhydride tellureux sur lequel il fait agir de l'iodure de potassium en solution chlorhydrique et en agitant dans une atmosphère d'hydrogène. L'acide iodhydrique réduit le bioxyde de tellure avec mise en liberté d'iode :



La réaction est réversible en ce sens que l'iode réagit sur le tellure en présence d'eau pour régénérer TeO_2 . L'auteur la rend complète en opérant en présence d'argent électrolytique qui absorbe l'iode dégagé et l'élimine ainsi du champ de la réaction. A la fin de la réaction on pèse le résidu qui comprend l'excès d'argent, l'iodure d'argent et le tellure. L'augmentation de poids représente le poids de l'iode libéré plus celui du tellure réduit. Pour des quantités de TeO_2 voisines de 5 mgr., l'auteur obtient des résultats avec 2 % d'erreur.

Enfin tout récemment, en 1932, T. BERSIN (53) précipitait le tellure à l'état d'un complexe-qu'il pesait; voici le principe :

$\text{Te}(\text{OH})_6$ donne facilement avec le chrome et le cobalt des complexes sels difficilement solubles; à une solution de tellurate de soude ammoniacale maintenue à une température voisine de 80° , on ajoute une solution de nitrate de chromhexamine de formule $(\text{NO}_3)_3[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2$; il se forme un précipité complexe: $(\text{TeO}_6\text{H}_4)_3[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2$ que l'on lave et pèse.

Les ions Cl , NO_3 , SO_4 ne troublent pas la réaction; par contre les ions P_2O_7 , SiF_6 , $\text{Fe}(\text{Cn})_6$, $\text{Co}(\text{SN})_6$ précipitent en même temps.

Procédés volumétriques

Les réactions de base de ces méthodes de dosage du tellure consistent soit à passer l'ion TeIV des composés oxygénés ou halogénés à l'état d'ion TeVI ; soit à effectuer le processus inverse.

On opère en présence d'un excès de réactif que l'on titre à l'aide de liqueurs appropriées titrées.

En 1890 BRAUNER (54) décrit une méthode dans laquelle l'agent oxydant est une solution de bichromate de potasse; il transforme ainsi l'acide tellureux en acide tellurique en milieu chlorhydrique à une concentration de 2 % en volume. L'excès de réactif est déterminé par une solution titrée de sulfate ferreux ammoniacal; l'équation s'écrit :



Les détails de cette méthode ont été ultérieurement modifiés par LENHER et WACKEFIELD (55), puis vérifiés par SCHREUCK et BROWNING (56).

Voici le mode opératoire :

On dissout un échantillon de la matière contenant 0,10 à 0,30 gr. de TeO_2 dans 10 c.c. d'acide chlorhydrique concentré; on dilue à 200 c.c. avec de l'eau distillée; on ajoute un excès d'une solution titrée de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ et abandonne une demi heure au repos; on ajoute enfin un excès d'une solution de sulfate ferreux que l'on titre en retour par le bichromate, en utilisant le ferricyanure de potassium comme indicateur.

BRAUNER (57) emploie le permanganate de potassium pour doser les tellurites et les tellurates. Il opère avec un excès de permanganate de potassium, suivi d'un excès d'acide oxalique et titre par retour avec une solution de MnO_4K .

Le même principe a été appliqué avec succès par GOOCH (58) et ses collaborateurs.

BRAUNER puis NORRIS et FAY opèrent en milieu alcalin selon la réaction :

$$2MnO_4K + 2TeO_3H_2 + H_2O \longrightarrow 2TeO_4H_2 + 2MnO_2 + 2KOH$$

Ils titrent le bioxyde de manganèse par l'action réductrice de l'iodure de potassium en milieu sulfurique :

$$2MnO_2 + 4KI + 4SO_4H_2 \longrightarrow 2SO_4Mn + 2SO_4K_2 + 2I_2 + 4H_2O$$

L'iode dégagé est dosé par l'acide oxalique, par le thiosulfate (NORRIS et FAY) ou enfin par l'anhydride arsénieux (GOOCH et PETERS) (59).

SCHRENK et BROWNING (60) partent de 0,10 gr. de TeO_2 qu'ils dissolvent dans 25 c.c. de SO_4H_2 à 40 % ; ils diluent à 150 avec de l'eau et ajoutent 12 gr. de phosphate acide de sodium pour éviter la précipitation du bioxyde de manganèse ; 10 c.c. de MnO_4K N/10 suffisent, après un repos de 10 à 30 minutes pour oxyder complètement l'anhydride tellureux.

L'anhydride tellureux et ses dérivés halogénés en milieu acide sont réduits jusqu'à l'élément par divers réactifs. BRAUNER, effectue la précipitation à l'état métalloïdique du tellure d'une solution d'anhydride tellureux au moyen d'une solution connue de chlorure d'étain dont il titre l'excès par l'iode après séparation du tellure.

Les réactions de précipitation sont les suivantes :

$$TeO_2 + 2SnCl_2 + 4HCl \longrightarrow Te + 2SnCl_4 + 2H_2O$$

ou : $TeCl_4 + 2SnCl_2 \longrightarrow Te + 2SnCl_4$

MOSER et MISCHK (61) emploient l'action réductrice du trichlorure de titane.

D'autre part, l'acide tellurique ou les tellurates donnent à l'ébullition et en présence d'acide chlorhydrique, de l'acide tellureux ou un tellurite avec un dégagement de chlore ; le gaz dégagé peut être reçu dans une solution d'iodure de potassium ; il met ainsi de l'iode

en liberté qu'on titre à l'aide d'une solution de thiosulfate de soude ou d'anhydride arsénieux.

Signalons encore qu'un dosage alcalimétrique figure dans la bibliographie, s'appliquant au cas où le tellure se trouve à l'état d'acides tellureux ou tellurique en l'absence de tout autre produit du même genre.

Ce procédé est dû à A. ROSEINHEIM et M. WEINHEBER; ces auteurs effectuent le dosage de TeO_3 , en présence de glycérine qui donne dans ces conditions un acide complexe monobasique à la phthaléine. Ils notent qu'ils obtiennent de meilleurs résultats en opérant avec de la baryte ou de la soude additionnée de BaCl_2 . Le tellure précipite à l'état de tellurate de baryum et l'excès d'alcali ajouté est titré avec de l'acide sulfurique en présence de phthaléine.

Enfin pour être complet, citons quelques méthodes potentiométriques ou électrolytiques et une méthode diaphanométrique :

TOMICKEK a fait l'étude potentiométrique de la réduction des tellurates par le chlorure de titane en milieu chlorhydrique. Pour doser le TeO_2 par potentiométrie, WILLARD et SENWICK (62) utilisent comme oxydant le sulfate cérique en présence du sulfate chromique comme catalyseur, et SCHEUCK et BROWNING le bichromate de potasse; dans ces deux cas, l'excès de réactif est mesuré par électrométrie à l'aide de sulfate ferreux.

Le courant électrique a été aussi mis à profit par PETERS pour réaliser la réduction à l'état de tellure aussi bien des sels oxygénés que des tellures. Divers auteurs, et notamment MULLERS (63) puis LUCAS et JULECK (64) ont exposé des méthodes électrolytiques de dosage du tellure.

En 1926, enfin, C. LEVADITI et Y. MANIN (65), étudiant la répartition du tellure dans l'organisme des animaux soumis à la tellurothérapie ont employé une méthode néphélométrique basée sur celle que LEGER et AUBRY (66) ont utilisée pour la recherche du bismuth dans les tissus; elle consiste à précipiter le tellure en présence de l'iode et de la quinine après destruction préalable de la matière organique et à déterminer la teneur tellurique d'après la densité du précipité brun-acajou de iodotellurate de quinine.

En jetant un coup d'œil sur l'ensemble de ces procédés de dosages, on peut formuler les critiques suivantes :

Les méthodes par pesée ne peuvent guère être utilisées en toxicologie; en plus des imperfections inhérentes à chacune d'elles et que nous avons déjà signalées — à savoir leur manque de spécificité et les pertes par oxydation à l'air du métalloïde ou par lavages — elles présentent un autre inconvénient aussi sérieux et d'ordre général cette fois : la masse accessoire du filtre ou du creuset est trop grande par rapport à celle du produit à peser de telle sorte que même en disposant de balance très sensible, l'erreur n'est pas négligeable vu les faibles quantités de produit à peser.

Les méthodes volumétriques sont pour la plus part industrielles et s'appliquent surtout aux minerais de tellure; elles sont en effet bien loin du domaine de la microchimie et seule la dernière méthode diaphanométrique signalée, la plus récente, s'adresse à la toxicologie.

Ce choix en somme restreint devant lequel se trouve le toxicologue, nous a incité à chercher à mettre au point une méthode de dosage de faibles quantités de tellure, méthode qui soit simple, précise et ne posant pas de doute sur l'identité du corps à déterminer.

Méthode iodométrique de dosages de faibles quantités de Tellure

PLUCHON (67), s'inspirant des méthodes indiquées par ENGEL et BERNARD et ANDREWS et FARR, mit au point une méthode iodométrique simple et sensible pour doser de faibles quantités d'arsenic. Cette méthode consiste à isoler le métalloïde en le précipitant au moyen d'une solution chlorhydrique d'hypophosphite de soude; le précipité recueilli sur un filtre de porcelaine d'Iéna 3G3 est lavé soigneusement puis dissout dans une solution titrée d'iode dont on mesure l'excès à l'aide d'une solution correspondante d'anhydride arsénieux; du nombre de c.c. d'iode employé pour oxyder le précipité, on déduit la quantité d'arsenic d'après la formule:



De son côté FAUCHON (68) adopta le même principe pour le dosage de l'antimoine en toxicologie; il employa un réactif à l'acide hypophosphoreux en milieu sulfurique; le métalloïde isolé sur le filtre est dissout par une solution d'iode en présence d'acide tartrique.

Les avantages de cette méthode volumétrique nous ont séduit à notre tour et nous avons essayé de l'appliquer au tellure.

Le principe est absolument le même:

Une solution minérale contenant du tellure tétravalent ou hexavalent traitée dans des conditions déterminées, par une solution d'hypophosphite de soude chlorhydrique, libère totalement son tellure sous forme d'un précipité noir.

Ce précipité débarrassé des traces d'acide chlorhydrique, et traité par une solution d'iode, s'oxyde à l'état de bioxyde de tellure, blanc insoluble. La réaction de base est :



Réactifs et matériel.

Tellurate de soude pur, desséché sous le vide sulfurique jusqu'à poids constant et avec lequel nous ferons des solutions à 1 gr. de tellure pour 1.000.

Hypophosphite de soude pur R.P.

Iode sublimé de nouveau en présence d'iodure de potassium.

Filtre en porcelaine d'Iéna 3G3.

Solution de carbonate acide de sodium à 8 %.

Emploi d'amidon frais.

TECHNIQUE DE DOSAGE

Cette technique comprendra trois temps :

1° Précipitation du tellure à l'état métalloïdique.

2° Son oxydation au moyen d'une solution titrée d'iode.

3° Son dosage.

I. — *Précipitation.*

Pour effectuer la réduction, le choix de l'acide hypophosphoreux chlorhydrique nous a paru tout indiqué. Ce réactif donne lieu à une précipitation totale du tellure; de plus sa conservation est bonne et sous le nom de réactif de BOUGAULT son usage est courant dans les laboratoires.

Nous rappelons son mode de préparation tel que l'a donné l'auteur lui-même: faire dissoudre, en portant quelques minutes au-dessus d'un bain-marie bouillant, 10 gr. d'hypophosphite de sodium pur dans 10 c.c. d'eau distillée; après dissolution, ajouter 10 c.c. d'acide chlorhydrique pur ($d = 1,19$); agiter et après 24 heures de repos dans un endroit frais et bien éclairé, filtrer sur coton de verre. La précipitation est effectuée au bain-marie bouillant de la manière suivante :

Dans une fiole Erlenmeyer de 50 c.c. de capacité, on mesure 10 c.c. de la solution de tellurate de soude; on ajoute un volume double soit 20 c.c. de réactif puis on porte au bain-marie le récipient bouché à l'aide d'une boule de verre munie d'un petit pédoncule; on aura soin de maintenir le liquide de l'expérience au niveau de l'eau du bain-marie; de cette façon on évitera des pertes par volatilisation du chlorure de tellure à cause du surchauffage de l'athmosphère de la fiole.

Au bout d'une demi-heure, la précipitation est totale; on retire alors du bain-marie et l'on décante à chaud sur un filtre en porcelaine d'Iéna 3G3. Le précipité est jeté ensuite sur le filtre, puis lavé à trois reprises avec chaque fois 20 c.c. d'eau bouillie bouillante jusqu'à disparition des traces d'acide chlorhydrique.

Le précipité de tellure sera toujours maintenu, pendant ce laps de temps, sous une faible couche d'eau du lavage; ainsi il ne subira pas l'action oxydante possible de l'oxygène athmosphérique. On place enfin le filtre sur une fiole propre; le précipité est prêt pour l'action oxydante de l'iode.

II. — *Oxydation.*

L'oxydation du métalloïde ainsi isolé, est obtenue au moyen d'une solution N/10 ou N/100 d'iode selon la quantité de tellure mis en expérience. On verse dans le filtre par 2 c.c. à la fois, un excès de la solution d'iode; on écrase le précipité à l'aide d'un petit agitateur en verre à extrémité applatie afin de faciliter l'oxydation. Cette opération doit être poursuivie jusqu'à transformation complète des particules noires de tellure en une poudre blanche. On aura soin de laisser couler le liquide du filtre dans le récipient avant l'addition de chaque nouvelle quantité d'iode; à cet effet on aura adapté au bouchon traversé par la tige du filtre un second tube de verre coudé dont on obture l'extrémité à l'aide d'un joint en caoutchouc fermé à l'autre bout par un morceau d'agitateur.

L'on ne doit pas négliger ces détails techniques, car ils ont leur importance comme nous allons le voir.

La réaction d'oxydation est :



Notons qu'en réalité il se forme d'abord du tétraïodure de tellure TeI_4 qui se décompose en présence d'eau pour donner TeO_2 et HI .

La réaction (1) est réversible et nous avons indiqué dans la bibliographie que PERKINS, pour doser le tellure employait exactement la réaction inverse :



L'acide iodhydrique, obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur l'iodure de potassium, réduit le TeO_2 à l'état de tellure élément. PERKINS, pour limiter la réaction (2) dans le sens de la flèche, éliminait l'iode en l'absorbant au moyen d'argent électrolytique

Dans notre cas, pour limiter la réaction (1) dans le sens indiqué, on peut soit effectuer l'oxydation en milieu acide, soit séparer les deux produits du second terme de l'équation.

Dans notre technique, nous avons réalisé ces deux conditions :

Nous avons en effet lavé notre précipité pour le débarrasser complètement des traces d'acide chlorhydrique, et d'autre part, la filtration nous a permis de séparer l'acide iodhydrique et le TeO_2 : ce dernier corps insoluble est retenu par la plaque poreuse du filtre.

III. — Dosage.

Le filtrat et les eaux de lavage qui ont servi à entrainer l'excès d'iode resté sur le filtre, sont recueillis et additionnés de 10 c.c. de la solution de bicarbonate de sodium à 8 %. On ajoute 10 c.c. d'une solution titrée d'anhydride arsénieux correspondant aux 10 c.c. de la solution de même titre d'iode employée. On détermine par retour, en présence d'emploi d'amidon, le nombre n c.c. d'iode disparus pendant l'oxydation ; en opérant avec une solution N/10 d'iode, le tellure contenu dans la prise d'essai est donné par la relation :

$$\text{Te} = \frac{0,0127}{4} \times n = 0,00317 \times n.$$

Résultats :

Les résultats obtenus par différents dosages, nous ont montré que dans ces conditions l'oxydation s'arrête au stade de TeO_2 , c'est-à-

dire qu'à un atome de tellure correspondent deux molécules d'iode. Nous les avons consignés dans le tableau suivant :

TELLURE en EXPÉRIENCE	I N/10 en cm ³	I N/100 en cm ³	I DU DOSAGE en mgr.	I THÉORIQUE en mgr.	ERREUR %
10 mgr.	3,10		39,37	40	1,5
5	1,55		19,685	20	1,5
1		3,10	3,937	4	1,5
0,5		1,55	1,9685	2	1,5
0,2		0,60	0,75	0,8	6,2

Ce tableau nous montre un pourcentage d'erreur appréciable pour des quantités de tellure inférieures à 0,5 mgr.

Au-dessous de cette dose, on remarque en effet que le tellure ne précipite nettement pas dans ces conditions; la solution, après une demi-heure de bain-marie, est noire et présente l'aspect d'une fine suspension granuleuse.

Remarque sur l'emploi de l'iode N/100.

L'emploi d'une solution de I N/100 obtenue par dilution d'une solution N/10 nous ayant donné des résultats erronnés et peu constants, nous avons effectués plusieurs dosages à blanc en faisant varier les durées de contact de cette solution avec le filtre 3G3, nous avons trouvé des résultats avec des erreurs variant de 5 à 25 % selon que le dosage a été effectué rapidement ou lentement.

Ces erreurs provenaient de la perte d'iode par volatilisation; nous avons stabilisé cette solution d'iode (de faible concentration) en y ajoutant encore 10 % d'iodure de potassium. Son titre est demeuré constant et son emploi nous a évité les erreurs signalées.

Application de la méthode iodométrique à la séparation de quelques éléments

Les méthodes iodométriques appliquées aux dosages de l'antimoine (68), de l'arsenic (67), du sélénium (75) et du tellure, présentent des particularités différentes qui doivent permettre une séparation quantitative de ces quatre éléments.

C'est ainsi que dans le cas de l'arsenic, le réducteur employé est l'acide hypophosphoreux chlorhydrique et l'oxydation par l'iode aboutit à la formation du composé As_2O_5 soluble, passant dans le filtrat.

Le tellure est précipité et oxydé de la même façon, mais le produit de l'oxydation, l'anhydride tellureux, est insoluble et reste sur la plaque filtrante : sa solubilité est pratiquement nulle ($1/150.000^{\circ}$).

— La précipitation de l'antimoine est obtenue par un réactif hypophosphoreux sulfurique ; de plus le métalloïde précipité n'est soluble dans l'iode qu'en présence d'acide tartrique.

— Enfin, le sélénium est précipité au moyen d'une solution chlorhydrique du sulfate d'hydrazine et ne se prête pas à l'action oxydante de l'iode. On le dissout à l'aide d'une eau de brome chlorhydrique.

Séparation du tellure et de l'arsenic.

Le problème ne paraît pas avoir suscité d'importantes recherches, et notre bibliographie est muette à ce sujet. Cependant, nous estimons qu'il offre un intérêt analytique indiscutable tout au moins dans

le cas où l'on doit doser iodométriquement l'un ou l'autre de ces éléments. Nous venons de voir en effet que ces deux métalloïdes sont précipités de leur solution et oxydés absolument de la même façon; d'ailleurs, cette analogie se retrouve également dans leur recherche qualitative; Le Codex ne propose-t-il pas, en effet, un réactif commun pour déceler l'arsenic et le tellure dans le sous-nitrate de Bismuth par exemple ?

Voici un mode de séparation quantitative qu'on pourrait adopter : on précipite les deux métalloïdes de leur solution au moyen du réactif de BOUGAULT dans les conditions usuelles; on recueille le précipité sur le filtre 3G3, et on fait agir un excès d'une solution titrée d'iode jusqu'à disparition des particules brunes ou noires; l'iode disparu est évalué à l'aide d'une solution d'anhydride arsénieux; il correspond à la somme $As + Te$; soit N c.c.

Après lavage, on dissout par une lessive alcaline le résidu TeO_2 sur le filtre, et on effectue un second dosage de tellure dans cette solution; on emploiera cette fois n c.c. par exemple.

La différence $N - n$ nous permettra de calculer la quantité d'arsenic contenu dans la prise d'essai.

Séparation de l'antimoine et du tellure.

Ici la séparation sera effectuée au premier temps de l'opération; on emploiera comme réducteur le réactif hypophosphoreux sulfurique qui précipitera l'antimoine, et ne précipitera pas le tellure hexavalent; on dissout l'antimoine avec l'iode en présence d'acide tartrique et le tellure du filtrat est déterminé par le procédé que nous avons étudié.

Séparation du tellure et du sélénium.

Ici la bibliographie est beaucoup plus abondante, sans doute parce que ces deux éléments se trouvent souvent ensemble. De nombreux procédés ont été exposés par Mademoiselle Odile BLOT dans sa thèse : « Sur la caractérisation du sélénium dans les produits chimiques et certains minéraux » et leur étude critique a été faite par LENHER; nous les rappelons brièvement :

Certains auteurs ont basé leur séparation sur l'action réductrice du gaz sulfureux; SHIMOZE (69) emploie ce réactif en milieu sulfuri-

que; il note que le sélénium précipite le premier, puis le tellure; la fin de la précipitation du sélénium est indiquée par un changement de couleur.

KELLER utilise l'acide chlorhydrique en remarquant que le sélénium précipite par le gaz sulfureux dans une solution fortement acide (de 30 à 40 % en volume) tandis que le tellure précipite avec une concentratln en acide chlorhydrique comprise entre 0,50 et 30 %.

Puis LENHER et KAO (70) précipitent le sélénium par une solution concentrée d'acide chlorhydrique et saturée de SO₂. Le tellure est précipité par SO₂ ou par le chlorhydrate d'hydrazine.

L'hydrazine et ses sels réduisent dans certaines conditions le sélénium et sont sans action sur le tellure; c'est ainsi que JAMMASH et MULLER (71) opèrent la précipitation du sélénium par une solution faiblement acide de sulfate d'hydrazine;

BELLINI (72) emploie également le sulfate d'hydrazine en présence de tartrate d'ammonium; le tellure reste en solution.

L'hydroxylamine en solution chlorhydrique, réduit seulement le sélénium à chaud (JAMMASH et MULLER) ou en présence d'acide tartrique, citrique ou exalique (LENHER et KAO).

La différence de volatilité des bromures a été mise à profit par GOOCH et PEIRCE (73) pour effectuer la séparation du sélénium et du tellure.

En chauffant un mélange des deux anhydrides tellureux et sélénieux avec du bromure de sodium et de l'acide phosphorique, seul le sélénium distille.

BROWNING et FLINT (50) précipitent le tellure à l'état d'anhydride tellureux insoluble dans l'eau froide et l'acide acétique; ils dissolvent la matière dans une lessive potassique à 10 %, acidifient faiblement avec de l'acide acétique et diluent; la précipitation de TeO₂ s'amorce, ils l'achèvent par addition d'un léger excès d'ammoniaque.

HIGLER (74) et plus tard BROWNING emploient la mixture magnésienne. Le sélénite de Mg et d'Am est, en effet, moins soluble.

Enfin, SCHRENCK et BROWNING, puis LITTMAN, oxydent le tellure par du bichromate de potasse qui n'attaque pas l'anhydride sélénieux; l'excès de réactif est dosé par le sulfate ferreux.

VIGNOLI et SAVELLI (75) dosant des faibles quantités de sélénium ont repris la méthode de JAMMASH et MULLER pour précipiter le sélénium à chaud à l'aide d'une solution chlorhydrique de sulfate d'hydrazine; le précipité recueilli sur un filtre d'Iéna 3G3 est dissout au moyen d'eau de brome chlorhydrique; le sélénium passe dans le filtrat à l'état d'acide sélénieux; le dosage est effectué d'après la réaction de MUTHMAN et SCHOEFFER (76) basée sur l'équation :



L'iode libéré est déterminé par une solution titrée d'hyposulfite de soude. Les auteurs signalent en outre que dans ces conditions, le tellure, l'arsenic et l'antimoine ne gênent pas la réaction.

Le procédé de séparation du tellure et du sélénium consisterait donc à précipiter le sélénium au moyen d'une solution de sulfate d'hydrazine et en présence d'une acidité comprise entre 1,25 et 2,50 environ en acide chlorhydrique pur.

La précipitation sera effectuée au bain-marie bouillant; on dosera ensuite le tellure dans la solution débarrassée du sélénium.

Application à la toxicologie

La technique proposée étant destinée aux recherches toxicologiques, nous avons étudié l'influence possible de la présence de corps se trouvant en définitive dans un produit de destruction des matières organiques.

Dans la méthode sulfonitrique décrite par DENIGES (77) et que nous avons adoptée, le liquide final, débarrassé complètement des traces d'acides nitrique, peut contenir selon l'organe détruit, de l'acide sulfurique et des sulfates, de l'acide phosphorique et des phosphates et enfin des sels de calcium et de fer.

Acide sulfurique.

La précipitation du tellure est totale en présence d'une concentration de cet acide atteignant 30 % en volume; au-dessus, elle est plus lente et de moins en moins complète sans doute à cause de l'action dissolvante de l'acide sulfurique sur le tellure.

Dans notre cas, on conçoit que la présence de cet acide ne peut pas gêner la précipitation, puisque la prise d'essai est toujours diluée au tiers par le réactif réducteur de BOUGAULT.

Sulfates alcalins.

Nous avons effectué plusieurs dosages en présence de quantités variables de sulfate de soude, les résultats obtenus ont été corrects.

Acide phosphorique et phosphates.

Leur présence en de fortes proportions, n'a eu aucune action sur la précipitation.

Sels de calcium.

Nous avons vérifié que ces sels ne troublent pas la réaction.

Sels de fer.

Dans son dosage iodométrique de l'arsenic, PLUCHON étudia de près l'influence perturbatrice du fer; à la suite de plusieurs essais, l'auteur conclut qu'il est impossible d'obtenir des résultats corrects et comparables en présence de ce métal; il a alors tourné la difficulté en effectuant une précipitation préalable de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Il n'en est pas de même pour le tellure et plusieurs essais nous ont montré que la présence de fer à l'état de sulfate ferrique en assez grande quantité ne gêne pas la précipitation.

Cependant voici ce que l'on remarque :

L'addition de réactif de BOUGAULT à la solution de tellurate de soude donne, en présence de fer, une coloration jaune intense identique à celle signalée par DENIGES (77) dans son dosage diaphanométrique de l'arsenic.

Cette coloration disparaît peu à peu au bain-marie; au bout d'un certain temps, la solution devient incolore et la précipitation est alors amorcée.

En opérant sur un milligramm de tellure à l'état de tellurate de soude et en présence de quantité croissante de fer sous forme de sulfate ferrique en solution contenant 14 mgr. de fer par c.c., nous avons noté les résultats suivants :

Après l'addition de réaction de BOUGAULT,

1 mgr. de Te +	5 c.c. de sol. ferrique—	précipitation au bout de	5 m.
—	7 c.c.	—	7 m.
—	10 c.c.	—	8 m.
—	15 c.c.	—	11 m.
—	20 c.c.	—	13 m.

Dans tous ces cas nous avons retrouvé la totalité du tellure; ce tableau nous montre que certainement la présence du fer à des concentrations de plus en plus élevées finira par empêcher la précipitation; mais nous avons jugé inutile d'envisager ce cas, car en prati-

que on ne rencontrera pas une aussi grande proportion de fer dans les organes même les plus riches en ce métal.

En somme l'acide sulfurique et le fer seraient seuls susceptibles d'empêcher la précipitation totale du tellure à condition qu'ils se trouvent en de très grandes proportions; dans le cas qui nous intéresse, une dilution convenable s'il le faut, du liquide à analyser permettra d'obtenir des résultats très satisfaisants.

Procédé de recherches et de microdosage diaphanométrique du Tellure

Dans le chapitre précédent nous avons signalé qu'on pouvait déterminer volumétriquement des quantités de tellure supérieures ou égales à un demi milligramme.

Au-dessous de un demi milligramme, nous constatons que le précipité de tellure est de plus en plus ténu et ne peut-être recueilli en totalité sur le filtre poreux d'Iéna 3G3; au fur et à mesure que la concentration en tellure diminue, le précipité diminue également pour laisser place à une coloration gris-bleue perceptible jusqu'au $1/50^e$ de mgr. Nous avons alors essayé de rechercher si l'on ne pouvait reculer encore les limites de la sensibilité de cette précipitation et mettre au point une méthode de dosage pour des quantités de tellures inférieures à un demi milligramme en vue d'une application à la toxicologie.

Nous avons pour cela étudié l'action réductrice de l'hypophosphate de soude en milieu sulfurique nous inspirant de l'utilisation de ce réactif pour la précipitation quantitative de l'antimoine par FAUCHON et VIGNOLI (78).

Ce mélange précipite également le tellure; mais au cours de plusieurs essais dans lesquels nous avons fait varier les proportions d'acide et de sel, nous avons pu nous rendre compte du rôle considérable que joue la concentration en acide sulfurique dans le comportement de ce réactif.

Nous avons, en effet, remarqué que pour une concentration minima déterminée en acide sulfurique, la précipitation ne se produit plus au bain-marie bouillant.

Par ailleurs, nous souvenant de l'hypothèse de CRIBIER (79) au sujet de la précipitation de l'arsenic par le réactif de BOUGAULT, hypothèse d'après laquelle l'auteur admet le passage préalable de ce métalloïde à l'état de chlorure d'arsenic, nous avons pensé que l'addition d'HCL à notre réactif sulfurique pouvait peut-être catalyser ou plutôt favoriser la précipitation du tellure.

Dans un tube à essai, 1 c.c. d'une solution de tellurate de soude contenant 1/20^e de mgr. de tellure est additionné de 2 c.c. de réactif à l'acide hypophosphoreux sulfurique, dont nous donnons plus loin la formule, puis porté à l'ébullition à feu nu; nous ajoutons alors quelques gouttes d'HCL pur; cette addition provoque immédiatement la formation d'un précipité grisâtre caractéristique du tellure; en ajoutant dans les mêmes conditions l'HCL mais très lentement de façon à obtenir une superposition de cet acide, au niveau de la zone de contact avec la solution saline, il apparaît un anneau de tellure intense et stable, de couleur ardoisée.

Nous avons recommencé cette manipulation avec des solutions de moins en moins concentrées en tellure, nous avons obtenu des anneaux dont l'intensité est fonction de la teneur.

Ce procédé nous a paru intéressant, car, d'une grande sensibilité, il ne nécessite ni appareillage spécial, ni réactifs rares ou coûteux.

Nous indiquons ici le matériel, les réactifs utilisés et le mode opératoire :

Matériel nécessaire :

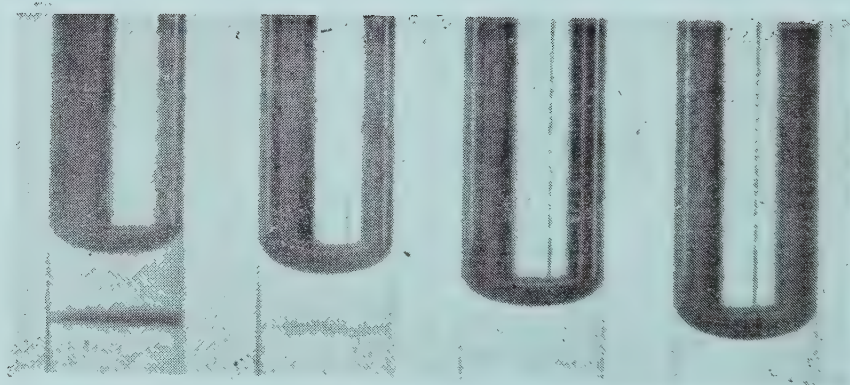
Pipettes graduées dont une au 1/10^e de c.c.

Tubes à essai de 55 c.c. environ de capacité.

Réactifs :

1^o Solutions titrées de TeO_4Na_2 à 1/10^e et à 1/100^e de mgr. de tellure par c.c.

2^o HCL pur R.P.



0.050

0.025

0.010

0.002

Milligramme de Tellure.

Cliché 1.

Phot. Dr. Pringault.

3° Le réactif à l'acide hypophosphoreux sulfurique suivant :

Hypophosph ^é ate de soude crist pur.....	100 gr.
Eau distillée.....	200 gr. ^{cc}
Acide sulfurique pur R.P.....	150 gr. ^{cc}

Dissoudre le sel dans l'eau dans un ballon de 500 c.c., ajouter par petites proportions et en refroidissant afin d'éviter une trop grande élévation de température.

Mode opératoire.

Dans un tube à essai, on introduit 1 c.c. de la solution de tellurate de soude, on ajoute deux volumes soit 2 c.c. de réactif sulfurique; on porte sur la flamme nue d'un bec Bunsen jusqu'à ébullition, en agitant doucement afin d'éviter des projections de liquide.

On retire alors de la flamme et, à l'aide d'une pipette, on laisse tomber sur la paroi du tube, tenu incliné, une vingtaine de gouttes d'HCL. On examine sur fond blanc la surface de séparation.

En opérant avec des solutions de moins en moins concentrées en tellure, l'apparition de l'anneau est immédiate et nette encore pour 1/100^e de mgr. de ce métalloïde (*fig. I*). Au-dessous de cette dose, l'anneau n'apparaît pas dans ces conditions; mais en reportant soigneusement le tube sur la flamme de façon à chauffer encore la surface de séparation, on peut percevoir un très léger anneau pour 1/250^e de mgr. de tellure mis en expérience.

Remarques.

Ce mode de détection du tellure s'applique à l'acide tellurique et à ses dérivés. L'acide tellureux et les tellurites où l'élément est à un degré inférieur d'oxydation, libère plus facilement leur oxygène de sorte qu'ils sont directement réduits, à chaud, par le réactif à l'acide hypophosphoreux sulfurique employé.

Cette réduction aboutit à une coloration du volume total du liquide en expérience; coloration difficile à percevoir pour les petites doses, ce que nous avons d'ailleurs déjà signalé.

Cependant, on peut appliquer ce procédé de recherche à l'acide tellureux et ses sels en prenant la précaution d'effectuer le passage à l'état maximum par une oxydation préalable au moyen d'un oxydant tel que le permanganate de potassium, à chaud et en présence d'acide sulfurique. On ajoutera la solution oxydante goutte à goutte jusqu'à coloration rose persistante.

Recherche du Tellure en présence d'autres éléments

Nous avons voulu faire une étude critique de cette réaction et déterminer sa valeur en présence d'autres métaux ou métalloïdes.

Notre attention fut particulièrement portée sur ceux que l'on peut trouver soit normalement en toxicologie dans les produits de destruction des matières organiques tels que le fer, soit dans certains médicaments susceptibles de contenir du tellure, tel que le Bismuth; enfin sur d'autres métalloïdes pouvant être de la même famille comme le sélénium ou présentant des analogies au point de vue analytique comme l'antimoine et l'arsenic.

LE FER

En présence de ce métal, la formation de l'anneau paraît à première vue gênée, l'acide chlorhydrique ajouté prend une coloration jaune intense et à la surface de séparation on ne distingue tout d'abord rien tout au moins pour des faibles quantités de tellure.

Par un chauffage légèrement plus prolongé, cette coloration jaune disparaît peu à peu au voisinage de la zone de séparation pour laisser place finalement à l'apparition de l'anneau caractéristique de tellure. Ainsi que le montre la *fig. III*. Le tube présente l'aspect suivant: une solution parfaitement incolore surmontée d'un anneau gris noir, puis un léger espace incolore et enfin une coloration jaune intense.

Nous avons varié les proportions de fer et de tellure en présence et les résultats obtenus ont été corrects.

LE BISMUTH

Une solution de Bismuth débarrassée de l'acide azotique d'après le procédé du Codex, puis traitée par le réactif hypophosphoreux sulfurique précipite le Bismuth en noir; cette précipitation n'est pas totale même après plusieurs filtrations et chauffages successifs. L'appréciation de l'anneau est du fait rendue impossible et doit par conséquent être faite en l'absence de Bismuth; nous avons séparé cet élément sous forme de sulfure noir par un courant d'hydrogène sulfuré passé dans la solution acide.

Nous avons effectué la recherche du tellure en présence de Bismuth en faisant barbotter un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution légèrement acide contenant le Bismuth et le tellurate de soude, le Bismuth précipite totalement à l'état de sulfure noir et le composé de TeVI passe dans la solution. Nous avons pu ainsi expérimentalement caractériser 1/100^e de mgr. de tellure à l'état de tellurate de soude en présence de 0,50 gr. de sous-nitrate de Bismuth.

Signalons que le procédé du Codex au réactif de BOUGAULT, dans les conditions officielles, permet de déceler 1/50^e de mgr. de tellure dans 0,50 gr. de sous-nitrate de Bismuth.

L'ANTIMOINE

Il n'en est pas de même pour l'antimoine qui précipite complètement par le réactif sulfurique au bout d'une demi-heure de séjour au bain-marie bouillant. Sa séparation est donc aisée, on filtrera et dans le filtrat on caractérisera le tellure.

LE SÉLÉNIUM

Le sélénium précipite également par le réactif sulfurique, mais ici malheureusement la précipitation n'est pas complète et le produit résultant de plusieurs filtrations et chauffages successifs aban-

donné à lui-même, présente au bout d'un temps plus ou moins long une coloration rouge caractéristique du sélénium colloïdal.

Nous n'avons pas pu effectuer la séparation de ces deux métalloïdes.

L'ARSENIC

Enfin l'arsenic se rapproche beaucoup plus du tellure que les éléments étudiés tout au moins quant à son comportement vis-à-vis de l'acide hypophosphoreux réducteur en milieu sulfurique.

Nous avons remarqué en effet que d'une manière générale, l'acidité sulfurique nécessaire à la précipitation de ces métalloïdes, croît du sélénium au tellure en passant par le Bismuth, l'antimoine et l'arsenic, alors que 1,5 % en volume d'acide sulfurique suffisent pour le sélénium il faut une concentration supérieure ou égale à 60 % en volume pour précipiter le tellure au maximum.

D'autre part, en opérant la réduction au bain-marie au moyen du réactif hypophosphoreux sulfurique dont la formule a été donnée plus haut, nous avons noté que la précipitation était amorcée au bout de :

3	minutes	pour le sélénium.
5	—	le Bismuth.
15	—	l'antimoine.
20	—	l'arsenic.

2 heures, rien avec le tellure hexavalent.

Nous croyons utile en effet de rappeler ici que le tellure au minimum précipite très aisément par le réactif.

Nous voyons ainsi l'importance du temps de chauffe dans cette réaction. A feu nu, en chauffant une solution arsénicale addionnée de réactif sulfurique pur, jusqu'à début d'ébullition, l'arsenic ne précipite pas; en ajoutant à chaud l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions que pour le tellure, nous avons obtenu cette fois la formation d'un anneau brun chocolat, abondant d'arsenic métalloïdique.

Cette observation, qui confirme d'ailleurs l'explication donnée par CRIBIER (79), nous a semblé d'autant plus intéressante qu'elle est également très sensible. On peut l'appliquer pour un examen rapide d'une solution pouvant contenir des traces d'arsenic; nous avons pu en effet déceler de cette façon 2/1.000^e de mgr. d'arsenic dans une

solution arsenicale: As_2O_3 — As_2O_5 — arséniate de potasse — arrhéнал et arsenic organique après destruction.

Dans le cas où le tellure et l'arsenic sont en présence, du fait que les anneaux obtenus présentent des colorations différentes caractéristiques des éléments correspondants, on devrait s'attendre évidemment, à l'obtention d'un anneau de coloration intermédiaire: brun-noir.

Il n'en est rien, car, après l'addition de l'acide chlorhydrique on observe la formation de deux anneaux absolument distincts et superposés: l'un brun chocolat d'arsenic à la surface de séparation l'autre immédiatement au-dessous, gris ardoisé caractéristique de Te.

Jusqu'à des doses de 5/1.000 de mgr. d'arsenic et de tellure en présence, la distinction est encore aisée. Au-dessous, avec 2/1.000 de mgr, on perçoit encore un anneau mais tellement léger qu'une confusion peut-être facilement commise si l'on se contente d'une simple appréciation à l'œil nu.

A ces doses donc, on procède à un examen microscopique de la manière suivante:

On plonge le bout effilé d'une pipette propre en tenant l'autre bout bouché au moyen de l'index, et on prélève 1 à 2 gouttes de la surface de séparation; on met entre lame et lamelle et on examine au microscope au faible grossissement = on distingue ainsi nettement de gros grains (cristaux) de coloration caractéristique: brun chocolat d'arsenic et grisâtre de tellure métalloïdique.

Détermination quantitative

de quantités de Tellure inférieures à un demi mgr.

Dans la recherche qualitative du tellure que nous venons de décrire, nous avons vu que l'anneau obtenu présentait une intensité variant proportionnellement aux quantités de tellure en réaction.

Le simple essai qualitatif peut déjà nous renseigner, très grossièrement il est vrai, sur la quantité de l'élément contenu dans la prise d'essai.

Voici à peu près ce que l'on peut conclure à la suite d'un examen rapide :

Anneau très abondant = Tellure en quantité supérieure à $1/20^e$.

Anneau très net = Tellure en quantité comprise entre $1/20^e$ et $1/100^e$ de mgr.

Anneau obtenu seulement après un deuxième chauffage = Tellure en quantité inférieure à $1/100^e$.

Il est évident qu'une telle approximation ne saurait être suffisante notamment quand il s'agira de doser des millièmes de milligrammes. D'autre part nous avons toujours opéré sur des solutions et des réactifs bien définis; et le seul facteur variable ne pouvait être que la température.

Nous avons alors pensé que si l'opération était faite dans des conditions de chauffage bien déterminées, à une certaine température fixe, nous pourrions réaliser une appréciation plus exacte, voire quantitative,

Nous avons utilisé le chauffage au bain-marie bouillant, pendant une demi-heure.

Mode opératoire.

Dans une série de tubes de 5 c.c. de capacité, en verre aussi incolore que possible, on introduit des quantités de solution de tellurate de soude correspondant à :

0,075 — 0,050, — 0,025 — 0,010 — 0,0075 — 0,0050 —
0,002 — 0,001 mgr. Te

On porte le volume à 1 c.c. avec de l'eau distillée; on ajoute 2 c.c. de réactif sulfurique et on porte au bain-marie bouillant pendant une demi-heure. Au bout de ce temps, on retire les tubes et à l'aide d'une pipette, on verse vingt gouttes d'acide chlorhydrique en observant les précautions déjà signalées pour éviter un mélange. On remet au bain-marie et au bout de dix minutes on examine sur fond blanc les anneaux formés.

Ces anneaux possèdent une intensité quantitativement décroissante et sont nettement visibles jusqu'à l'avant dernier tube correspondant à 0,002 mgr. Avec 0,001 mgr., en se mettant dans des conditions optima d'éclairage, l'anneau est encore perceptible mais pas suffisamment peut-être pour impressionner la plaque photographique (*Photo. II*).

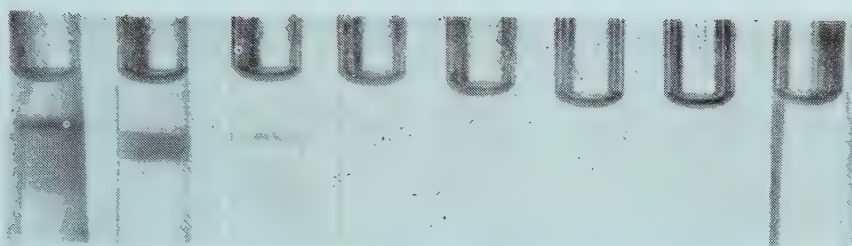
Par conséquent, pour déterminer la quantité de tellure contenue dans une solution donnée, on procédera d'abord à un examen préliminaire pour avoir une idée de grandeur, on diluera au besoin la solution de façon à avoir une concentration voisine de celle d'une solution étalon, puis on comparera entre-eux les anneaux obtenus.

L'erreur d'appréciation est en tout point comparable à celle résultant de l'utilisation de méthodes diaphanométriques similaires.

Remarque.

La présence du fer ne gêne en rien le dosage ainsi que le reproduit la photo III.

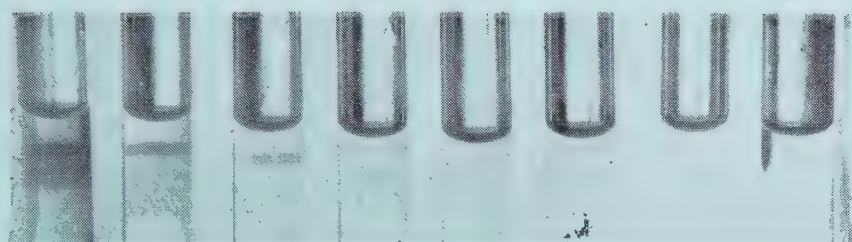
Cette photo représente la même gamme que précédemment avec en plus 0,014 gr de fer à l'état de sulfate ferrique sulfurique dans chaque tube.



0.075 0.050 0.025 0.010 0.0075 0.005 0.002 0.001
Milligramme de Tellure

Cliché 2

Phot. Dr Pringault



0.075 0.050 0.025 0.010 0.0075 0.005 0.002 0.001

Millig. de Tellure plus 14 millig. de Fer
Cliché 3

Phot. Dr. Pringault

De même la présence des ions (SO_4) (PO_4) et (Ca) a été vérifiée et n'amène pas de troubles dans la réaction.

En présence d'autres éléments, on aura soin de séparer le tellure comme il a été signalé pour la recherche qualitative.

En outre cette méthode s'applique également à un milieu complexe après la destruction des matières organiques en vue d'une recherche toxicologique et nous allons l'employer dans l'étude expérimentale de l'élimination et de la localisation du tellure.

Toxicologie expérimentale

L'intérêt pratique des procédés de dosages exposés dans les chapitres précédents nous a incités à nous livrer à l'expérimentation, afin de pouvoir déterminer la valeur de ces méthodes, leurs qualités, rapidité et précision, au cours d'une expertise toxicologique.

La toxicologie du tellure comporte de sérieuses lacunes, et les rares recherches décrites dans la littérature sur l'action toxique de cet élément et ses dérivés, manquent de précision.

MEAD et GIES (80), en 1901, constataient que l'inhalation de bioxyde de tellure en grande quantité, provoque des nausées, une salivation métallique, de la dépression et de la constipation; de la somnolence, de l'anorexie et une salivation abondante sont observées à la suite d'absorption, échelonnée sur une longue période, d'une quantité totale du tellurate de potasse égale à trente-quatre centigrammes.

LEWIN, dans son traité de toxicologie, relate les observations suivantes dans l'intoxication provoquée par le tellure :

« à la dose de 0 gr. 15 le TeO_2 fait que l'air expiré, les sueurs et les urines sentent l'ail; cette odeur est due à ce que l'organisme (surtout les organes glandulaires) fabrique du telluro-méthyl au dépend du tellure et de l'acide tellureux; elle persiste dans l'urine pendant quinze jours environ, dans la sueur pendant dix-neuf jours, dans les matières fécales pendant trois jours et dans l'air expiré pendant neuf jours.

Un cobaye est mort 45 minutes après ingestion d'une quantité de tartrate double de tellure et de potassium correspondant à vingt-quatre centigrammes de TeO_2 ; ils survient de la stupeur et des paralysies musculaires ainsi que de la diarrhée.

Les chiens périssent en deux à trois heures après administration de 0 gr. 072; le tellurite tue les animaux à sang chaud à la dose de 0 gr. 02 par kilo.

MARTELLI (82), étudiant les lésions pathologiques causées par le tellure toxique, note qu'elles sont caractérisées par une gastro-entérite sévère, une hyperhémie des viscères, une sérosité dans les tissus et une néphrite parenchymateuse.

Des recherches plus récentes ont été entreprises par LEVADITI et ses collaborateurs :

LEVADITI (83), dans son étude sur l'« Action préventive du tellure dans la syphilis expérimentale », conclut qu'à condition d'administrer cet élément en quantité suffisante, de 0 gr. 095 à 0,10 par kilo, le lapin peut être préservé de la contamination pendant une période durant de 107 à 116 jours.

D'autre part, LEVADITI et MANIN (65) constatent, dans un tableau résumant une étude sur l'élimination et la localisation du tellure, que 0 gr. 01 de tellurite de soude par kilo d'animal, administré par voie sous-cutanée, amène la mort d'un lapin au bout de 20 à 24 heures.

Ces observations montrent que la toxicité du tellure est fonction non pas de la teneur du produit en cet élément, mais bien de la combinaison dans laquelle se trouve ce dernier.

D'ailleurs MORGAN, COOPER et BURT ont signalé l'action très toxique des dérivés organiques du tellure alors que cet élément par lui-même présente une toxicité plutôt minime.

Expérimentations

Nous avons nous même expérimenté sur des lapins, et tout en poursuivant nos dosages, nous avons essayé de déterminer la dose minima mortelle du tellurite de soude, par voie buccale et par injection hypodermique; nous avons ensuite signalé les faits les plus typiques constatés au cours de l'intoxication et à l'autopsie.

Enfin, nous avons étudié plus particulièrement la localisation du tellure dans divers organes pour cela nous avons eu à choisir une méthode de destruction des matières organiques, méthode qui soit fidèle et n'amenant pas de pertes de l'élément à déterminer.

DOSE MINIMA MORTELLE DU TELLURITE DE SOUDE

EXPRIMÉE EN TeO_2

A une série de lapins, nous avons administré, à l'aide d'une sonde œsophagienne, une solution de tellurite de soude contenant 0 gr. 01 de TeO_2 par c.c.

Jusqu'à 0 gr. 040 par kilo, nous n'avons observé aucun phénomène toxique menaçant apparemment la vie de l'animal; tout au plus, nous avons remarqué une odeur alliée de l'atmosphère de la cage et une coloration bleuâtre de la muqueuse buccale du sujet; les urines étaient rares et contenaient du sang et de l'albumine.

Un lapin pesant 2 kg. 500 a absorbé 12 c.c. 5 de la solution, soit 0 gr. 125 de TeO_2 ou 0 gr. 050 par kilo; au bout de 2 heures, les symptômes suivant se sont manifestés :

La respiration est accélérée; l'animal ne réagit plus ni au bruit, ni au toucher et présente une paralysie partielle des membres; ne pouvant tenir sur ses pattes, il est étendu sur le flanc, la tête légèrement rejetée en arrière; après quelques convulsions, la mort survient rapidement en 2 à 3 minutes; l'odeur du cadavre est alliacée et ses muqueuses sont violacées.

De nouveaux essais sur une autre série de lapins, nous ont montré que la dose minima mortelle de tellurite de soude administrée *per os* et exprimée en TeO_2 par kilo d'animal est réellement voisine de 0 gr. 050.

Par injection hypodermique.

2 c.c. d'une solution de tellurite de soude contenant 0 gr. 020 de TeO_2 , sont injectés sous la peau d'un lapin de 2 kilos dans la région dorsale.

Vingt-quatre heures après, on observe l'apparition de l'odeur alliacée et une cyanose de la muqueuse buccale; l'animal est toujours en vie et l'élimination a été nulle (pas d'urines ni de matières fécales). mière, soit encore 0 gr. 020, ce qui fait en tout 0 gr. 040 ou 0 gr. 020

L'animal reçoit alors une seconde injection équivalente à la première, soit encore 20 mgr.; ce qui fait en tout 40 mgr. ou 20 mgr. de TeO_2 par kilo.

Deux heures après cette seconde administration de tellurite, l'état de l'animal s'aggrave: on assiste exactement aux mêmes phénomènes notés pendant l'intoxication par voie buccale et la mort survient avec autant de rapidité.

AUTOPSIE

Lapin I: mort à la suite d'absorption de tellurite par voie buccale.

Lapin II: mort à la suite d'absorption de tellurite par voie hypodermique.

Dans les deux cas, durant l'autopsie et surtout au moment de l'ouverture du péritoine, il se dégage une odeur d'ail très accentuée, incommodante même pour l'opérateur (on opère sous la hotte).

Lapin I.

Ce que l'on remarque d'emblée, c'est une coloration foncée grisâtre avec reflet violacé de presque tous les tissus et un épanchement séreux intrapéritonéal.

Les poumons sont œdémacés, hémorragiques et présentent de grosses tâches noires s'étendant sur tout l'organe.

Le cœur présente également un épanchement hémorragique dans le péricarde; le sang contenu dans ce viscère est noir.

Le foie est de coloration brun violacé.

Les reins sont dilatés, noirs, hémorragiques.

La vessie contient des urines rares et sanglantes.

Le tube digestif est fortement congestionné; l'intestin contient du sang.

Fait curieux, l'animal ainsi autopsié étant une femelle, ses ovaires présentent des follicules hémorragiques alors qu'il n'y a rien à signaler du côté de l'utérus.

Enfin le cerveau paraît normal.

Lapin II.

Les muqueuses sont violacées, les tissus sont moins colorés que précédemment; en particulier les poumons sont de teinte rosée et ne présentent pas de foyer hémorragique.

Le phénomène congestif paraît se localiser au foie, aux reins et à l'intestin.

La vessie contient des urines sanguinolentes.

Le cerveau est normal.

En résumé, ces deux cas d'intoxication sont caractérisés par trois faits prédominants: odeur alliacée; pigmentation violacée et hyperhémie des viscères.

Recherche et dosage du Tellure dans les organes

Dans les deux cas, chaque viscère a été prélevé et pesé séparément; nous avons également prélevé et pesé du tissu musculaire et un élément de peau et poil.

La méthode de destruction des matières organiques que nous avons choisie est la méthode sulfonitrique décrite par DENIGES (84); nous n'avons pas employé de catalyseur; l'opération, trop classique pour être décrite, a été cependant effectuée dans des ballons de KJELDAHL d'une capacité de 500 c.c.

Pour nous rendre compte de la valeur de cette technique dans le cas que nous envisageons, nous en avons fait une étude critique en opérant la destruction soit d'urines, soit de fécès, soit enfin de sang préalablement additionnés de quantités exactement déterminées de tellure.

Nous avons réunis dans ce tableau quelques résultats :

TE EN MGR. en expé- rience	TE RETROUVE EN MGR.			
	URINES 100 cl.	FÈCÈS 50 gr.	SANG 50 gr.	
0,5	4,921	4,921	4,762	Méthode iodométrique
5 ↗	5	5	4,921	
5	2,921	2,905	2,889	
3	0,905	0,83	0,83	Méthode diaphanométrique
1	0,5	0,4	0,375	
0,5 ↗				

REMARQUE

Le volume du produit final de la destruction des matières organiques étant porté à 50 c.c., nous opérons sur 10 c.c. par la méthode iodométrique et sur 1 c.c. par le procédé diaphanométrique, cette dilution est nécessaire si l'on veut éviter l'action gênante possible d'une concentration trop élevée de la solution en acide sulfurique, ainsi que nous l'avons signalé.

Les écarts obtenus sur ce tableau par le procédé diaphanométrique sont ainsi imputables à ce procédé et non à la méthode de destruction que nous avons appliquée.

Résultats

La méthode azotosulfutique s'étant montrée satisfaisante, nous avons opéré la destruction séparée de chacun des organes précédemment recueillis et nous avons consigné dans le tableau suivant les doses de tellure retrouvées.

ORGANES	Lapin N° I. — Poids 2 kg. 500 Dose minima mortelle par voie buccale 0 gr. 125 TeO ₂ , soit 0 gr. 050 par kg.			Lapin N° II. — Poids 2 kg. Dose minima mortelle par voie hypodermique 0 gr. 040 TeO ₂ , soit 0 gr. 020 par kg.		
	Gr.-Poids	Mgr. Te trouvé	Mgr. Te p.k.	Gr.-Poids	Mgr. Te trouvé	Mgr. Te p.k.
Reins.....	22	7,9	359,0	20	3,5	175
Poumons...	31	21,4	690,3	10	0,5	50
Intestins et contenu...	500	25,4	50,8	425	4,4	10,3
Estomac et contenu...	190	39,6	208,4	255	0	0
Cœur.....	13	0,5	38,4	5	0	0
Poie.....	75	2	26,6	95	0,5	5,2
Surveau....	10	0	0	8	0	0
Peau et poils	20	0	0	20	0	0
Muscles....	110	0	0	90	0	0
Rate et ves- sie.....	15	0,1	1,34	10	0,5	7,1

L'examen de ce tableau nous montre que, quelque soit le mode d'administration, le tellure paraît avoir trois organes principaux de fixation : les poumons, les reins et les intestins.

Cette fixation paraît conditionnée par l'élimination du tellure que l'organisme essaye de réaliser le plus promptement possible. Mais pour les doses mortelles, le tellure congestionne au maximum les organes éliminateurs et bloque leur fonctionnement par des hémorragies graves à tel point que la mort survient.

L'étude minutieuse de l'élimination de petites doses de tellure insuffisantes pour provoquer ces désordres graves, permettrait sans doute de déterminer la voie d'élimination par excellence qui paraît être la voie intestinale, puis la voie reinale et enfin la voie pulmonaire.

Cette étude pourrait également indiquer si, dans le cas d'intoxication lente, l'accumulation dans les viscères ne serait pas différente et si alors le foie n'interviendrait pas pour jouer son rôle normal de barrière, en fixant le toxique.

L'un de nos regrets est de n'avoir pu poursuivre ce travail et le joindre à ce chapitre.....

Conclusions

Au point de vue analytique, ce travail nous a permis de mettre au point deux procédés de dosage de faibles quantités de tellure :

1° Une méthode iodométrique, simple et précise, pour déterminer des quantités de tellure supérieures ou égales à 0 mgr. 5 et dont le principe, loin d'être original, est susceptible d'être appliqué à la séparation de ce métalloïde de quelques autres éléments.

2° Un procédé diaphanométrie pour déceler et doser rapidement des traces de tellures avec une approximation qui ne peut-être malheureusement comparable à celle des méthodes volumétriques.

Par ce procédé, nous avons pu distinguer les dérivés du tellure tétravalent des dérivés du tellure hexavalent, et déceler d'autre part, très rapidement, jusqu'à 0.002 mgr d'arsenic.

En appliquant ces méthodes analytiques aux recherches toxicologiques, nous avons déterminé la dose minima mortelle du tellurite de soude sur le lapin; cette dose, exprimée en TeO_2 , est voisine de 0 fr. 050 par kilo par voie buccale et environ deux fois plus faible par voie hypodermique.

Enfin, au cours de ces expérimentations, nous avons noté les symptômes de l'intoxication, les lésions caractéristiques relevées à l'autopsie et la sélectivité du tellure pour trois organes éliminateurs : l'intestin, le rein et le poulmon.

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen,

LUCIEN CORNIL.

LU ET APPROUVÉ :

Le Président du Jury,

LOUIS VIGNOLI.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Aix, le 7 juillet 1938.

Le Recteur,

E. GAU,

Bibliographie

- (1) JENNINGS. OESTERR. — *Zeitschrift.*, 5, 26.
- (2) CÉSARO. — *Bull. Acad. Roy. Bel.*, 10, 255, 1908.
- (3) BRADLEY. — *AM.J. SCI.*, 38, 163, 1914.
- (4) ROUX. — *Revue des produits chimiques*, 21, 10, 1918.
- (5) DIVERS. — *Chem. News.*, 44, 229, 1881.
- (6) BONZ et SOHN. — *SCHWEIZ. Wehschr. f. Pharm.*, 43, 197, 1905.
- (7) ISNARD. — *Journal. Phar. Chim.*, 27, 216, 1923.
- (8) POCOOK, CALVER et WATKINS. — *E. P.*, 234547, 1924.
- (9) LEWIN. — *Traité de toxicologie*. Berlin, 1903.
- (10) FASIANI. — *Arch. Sci. Méd.*, 36, 439, 1913.
- (11) JOACHIMOGLU. — *Biochem. Z.*, 107, 300, 1920; *Z. Urol.*, 16, 97, 1922.
- (12) JOACHIMOGLU et HIROSE. — *Biochem. Z.*, 125, 1921.
- (13) WAGNER. — *Munch. Med. Wochschr.*, 60, 457, 1913.
- (14) LEHMANN. — *Biochem. Z.*, 134, 390, 1923.
- (15) MORGAN, COOPER et BURT. — *Biochem. J.*, 17, 30, 1923; 18, 192, 1924.
- (16) L. FOURNIER et C. LEVADITI. — *C. R. Soc. biolo.*, 95, 86, 1926.
- (17) J. STANZIALE. — *J. Trop. Medizine Hyg.*, 32, 47, 1929.
- (18) FRÉSÉNIUS. — *Chimie analytique qualitative.*, p. 320. Masson, Paris, 1905.
- (19) M. PARTY. — *C.R. Acad. Sci.*, 201, 1935, p. 71; 202, 1926, p. 64.
- (20) BRALY. — *Détermination et étude des minerais*. Paris, p. 229, 1927.
- (21) SANGER et RIEGEL. — *Z. anorg. chem.*, 76-79, 1912.
- (22) DIVERS et SCHIMOSE. — *Chem. News.*, 51, 199, 1885; *Ber.* 16, 1.014, 1883.
- (23) DENIGÈS. — *Ann. Chim. Analyt.*, 20, 57, 61, 1915.
- (24) BROWNING et MININ. — *Zeit. Anorg.*, t. 84, p. 227, 12, 1913.
- (25) BROWNING. — *Amer. J. Sci.*, 40, 349, 1915.
- (26) FALCIOLA. — *Annali. Chim.*, appl. 17, 357, 1927.

- (27) BROGINIE. — E. Kohn-Abresl. *Précis de toxicologie*, p. 245, 1934.
- (28) SCHMID. — *Arch. de Pharm.*, 252, 161, 1914.
- (29) BRAUNER et KUZA. — *Microchem.*, 19, 132, 43, 1936.
- (30) DENIGÈS. — *C. R. Acad.*, 1937, t. 204, n° 17, p. 1.256-8.
- (31) TOPELMAN. — *Z. Anal. Chem.*, 82, 284, 5, 1930.
- (32) LENHER. — *Proc. Amer. Phil. Soc.*, 65, 33, 1926.
- (33) STOLBA. — *Z. Anal. Chem.*, 11, 437, 1872.
- (34) HULOT. — *Bull. Soc. Chim.*, 27, 100, 1920; 29, 1.070, 1921.
- (35) TOMICEK. — *Bull. Soc. Chim.*, 41, 1.389, 1.399, 1927.
- (36) A. DAMIENS. — *Traité de chimie minérale*. A. Pascal, t. 2, p. 403 et se
- (37) KELLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 19, 771, 1897; *Z. anal. chem.*, 48, 639, 1899.
- (38) DONATH et MACLVOR. — *A. angew. chem.*, 3, 214, 1890.
- (39) SCHWELLER. — *Chem. News.*, 87, 17, 1903.
- (40) BRAUNER. — *Journ. Chem. Soc.*, 53, 392, 1889.
- (41) NORRIS et FAYS. — *Am. Chem. J.*, 20, 278, 1898.
- (42) CRANE. — *Am. Chem. J.*, 23, 408, 1900.
- (43) FERRICKO. — *Journ. Pr. Ch.*, 66, 261.
- (44) LENHER et HOMBERGER. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 30, 387, 1908.
- (45) METZNER. — H. Noissan. *Traité de chimie minérale*.
- (46) GUTBIER. — *Ber.*, 34, 2, 724, 1901; *Z. Anorg. Chem.*, 32, 295, 1902; 41, 448, 1904.
- (47) ROSEINHEIM et WEINHEBERT. — *Z. Anorg. Chem.*, 69, 266, 1910.
- (48) MENKE. — *Z. Anorg. Chem.*, 77, 282, 1913.
- (49) K. DREW et R. PORTERJ. — *J. Chem. Soc.*, 132, 2.091, 1929.
- (50) BROWNING et FLINT. — *Am. J. Sci.*, 28, 112, 1909; *Z. Anorg. Chem.*, 64, 104, 1909.
- (51) GOOCH et MORGAN. — *Am. Journ. Social* (4), 2, 271, 1893.
- (52) PERKINS. — *Z. Anorg. chem.*, 67, 361, 1910.
- (53) BERSIN. — *Z. anal. chem.*, t. 91, p. 170. I, 1932.
- (54) BRAUNER. — *J. Chem. soc.*, 59, 238, 1891.
- (55) LENHER et WAKEFIELD. — *J. Amer. chem. Soc.*, 45, 1423, 1922.
- (56) SCHREUK et BROWNING. — *J. Am. chem. Soc.*, 48, 139, 1925.
- (57) BRAUNER. — *Monatshelle*, 12, 34, 1891.
- (58) GOOCH. — *Am. J. Sc.* (3), 44, 301, 1891.
- (59) GOOCH et PETERS. — *Am. Journ. Sc.* (4), 8, 125, 1899.
- (60) SCHRENK et BROWNING. — *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2550, 1926.
- (61) MOSER et MISCHK. — *Monath.*, 44, 349, 1924.
- (62) WILLARD et SENWICK. — *J. Am. chem. Soc.*, 45, 533, 1923.
- (63) MULLER. — *Z. Physik. chem.*, 100, 346, 1922.
- (64) LUCAS et JILECK. — *Chem. Listy.*, 20, 403, 1926.

- (65) LEVADITI et MANIN. — *C. R. Soc. biol.*, 96, 652, 1926.
- (66) LÉGER et AUBRY. — Traitement de la syphilis par le Bismut. *Thèse*, Paris, 1922.
- (67) PLUCHON. — Etude sur la séparation et le dosage volumétrique de l'arsenic. Application à la toxicologie. *Thèse*, Marseille, 1936.
- (68) FAUCHON. — Contribution à l'étude du dosage de l'antimoine et de quelques-unes de ses réactions. *Thèse*, Marseille, 1937.
- (69) SHIMOSE. — *Chem. News*, 49, 26, 1884.
- (70) LENHER et KAO. — *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 769, 1925.
- (71) JAMMASH et MULLER. — *Ber.*, 31, 2393, 1898.
- (72) PELLINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 35, 515, 1930.
- (73) GOOCH et PEIRCE. — *Amer. J. Sci.*, Siliman, 1, 181, 1896.
- (74) HIGLERZ. — *Z. Anal. Chem.*, 13, 132, 1874.
- (75) VIGNOLI et SAVELLI. — *J.P.C.*, t. XXVII, n° 9, p. 437, 1938.
- (76) MUHMAN et SCHAFER. — *Ber.*, 1893, 26, 1, 1008.
- (77) G. DENIGÈS. — *C. R. et Mem. Soc. Biol.*, I, p. 783, 1905.
- (78) L. FAUCHON et L. VIGNOLI. — *J.P.C.*, 1937.
- (79) CRIBIER. — Pour la recherche de l'arsenic disséminé dans les médicaments chimiques. *Thèse*, Paris, 1921.
- (80) MEAD et GIES. — Tellurium. *American journ. of. physiol.*, t. 5, p. 104, 1901.
- (81) MARTELLI. — *Hef Med.*, t. 30, p. 1129, 1914.
- (83) LEVADITI. — *C. R. Soc. Biol.*, 96, 585, 1927.
- (84) DENIGÈS, CHELLE et LABAT. — *Précis de chimie analytique*, Paris, 1931.
-

